

**REMARKS**

Review and reconsideration on the merits are requested.

In the present Amendment, claim 9 has been amended to correct an inadvertent error, and claim 11 has been amended by adding a period at the end of the sentence.

Claims 14 - 20 have been newly added and depend directly or indirectly from claim 9. Specifically, claims 14 - 20, directed to the method according to claim 9, further define the sealant composition by incorporating the subject matter recited in original claims 2-8, respectively. No new matter has been added. Support for the amendments can be found, in original claim 9, for example.

Entry of the Amendment is respectfully submitted to be proper. Upon entry of the Amendment, claims 1-20 will be all the claims pending in the application.

The following documents were submitted in the Rule 1.111 Amendment filed on October 15, 2008:

Document 1: ARONIX CATALOGUE, issued by TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. on July 1, 1993.

Document 2: Journal of Paint Technology, p76-118, Vol 42 (1970).

Document 3: Journal of the Adhesion Society of Japan, p51-54, Vol. 22 (1986).

Applicants now submit, for Examiner's consideration, a partial English translation and explanation of the relevant sections of Documents 1, 2 and 3 pertaining to the solubility parameter.

Also, a new Document 4 is submitted herewith together with a partial English translation describing the unit of solubility parameter.

**Document 1: ARONIX CATALOGUE, issued by TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. on July 1, 1993.**

Part A on page 2 states in pertinent part:

“Kind of ARONIX : ARONIX is classified as set forth in the following table, depending on a structure of resin and the number of acryloyl group.

Specific Acrylate”

Part B on page 2 states in pertinent part:

“Trifunctional M-309 Trimethylolpropanetriacrylate TMPTA Low Viscosity”.

Part C on page 5:

| Product Name (Abbreviation) | Classification | Structure Formula | Tone (APHA) | Viscosity (cps/°C) | Solvent Content (%) | Acid Value (mgKOH/g) | Specific gravity (°C) |
|-----------------------------|----------------|-------------------|-------------|--------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|
|-----------------------------|----------------|-------------------|-------------|--------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|

Part D on page 5:

|               |     |  |             |           |           |             |          |
|---------------|-----|--|-------------|-----------|-----------|-------------|----------|
| M-309 (TMPTA) | --- | CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 200 or less | 80-140/25 | 1 or less | 0.5 or less | 1.111/25 |
|---------------|-----|--|-------------|-----------|-----------|-------------|----------|

**Document 2: Journal of Paint Technology, p76-118, Vol. 42 (1970). (Please see the attached sheets).**

On page 76, the solubility parameter ( $\delta$ ) is defined by the following formula 1):

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \quad 1)$$

$\Delta E$ : internal energy (unit: cal•mol<sup>-1</sup>)

$V$ : mole volume (unit: cm<sup>3</sup>+mol<sup>-1</sup>)

Thus, the unit of solubility parameter

$$\begin{aligned} (\Delta E/V)^{1/2} &= [(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}) / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})]^{1/2} \\ &= (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \end{aligned}$$

On page 115, as a unit of the solubility parameter ( $\delta$ ), the following is described in Table 1:

$$(\text{cal/cc})^{1/2} = (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

**Document 3: Journal of The Adhesion Society of Japan, p. 51-54, Vol. 22, (1986).**

Part A on page 51: The reports by Small, Hoy and Fedors, who expect a SP value of polymer, are described in detail.

1. Case of Small<sup>2)</sup>

In the report of 1953, he started to discuss a thermodynamics of solution. The article, which exceeds a compacted 8-page, is basic and sufficient to study. However, in this portion, all are abbreviated, but only an expectation of SP value is described. The formula by Small is simple and is the following formula (1), which relates to a repeating unit of polymer:

$$\text{SP} = \delta = \sum F/V(1)$$

He calls "F" as "molar-attraction constant", which is a value in Table 1. "V" is a molar volume ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). The unit of F is  $(\text{cal cm}^3)^{1/2} \text{ mol}^{-1}$ .

On page 51, Small estimates a solubility parameter ( $\delta$ ) by the following formula (1).

$$\delta = \sum F/V$$

F: molar-atraction constant (unit:  $(\text{cal cm}^3)^{1/2} \text{ mol}^{-1}$ )

V: mole volume (unit:  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )

Thus, the unit of solubility parameter is calculated back as set forth below.

$$\begin{aligned}\delta &= [(\text{cal cm}^3)^{1/2} \text{ mol}^{-1}] / [\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}] = [(\text{cal cm}^3)^{1/2}] / [\text{cm}^3] \\ &= (\text{cal})^{1/2} (\text{cm}^3)^{1/2} (\text{cm}^3)^{-1} \\ &= (\text{cal})^{1/2} (\text{cm}^3)^{-1/2} \\ &= (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}\end{aligned}$$

**Document 4: "Basic Polymer Chemistry", pages 297 to 298, February 10, 2001.**

Part A

"The cohesive energy is expressed per unit volume. Thus, the unit is cal/cc. It is a cohesive energy density (CED). Further, the square root of the CED is called as a solubility parameter (SP)".

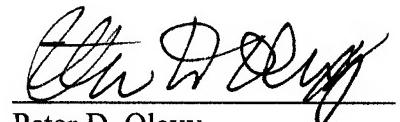
In addition, please see the subject matter indicated by the arrow heads on page 298.

With respect to the terminology "chrysanthemum-like element", Applicants further submit that the term is well known in the art to describe the shape of a creased matter formed by a number of ridges and grooves in a cylindrical shape.

In view of the above, reconsideration and allowance of this application are now believed to be in order, and such actions are hereby solicited. If any points remain in issue which the Examiner feels may be best resolved through a personal or telephone interview, the Examiner is kindly requested to contact the undersigned at the telephone number listed below.

The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

Respectfully submitted,



Peter D. Olexy  
Registration No. 24,513

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON DC SUGHRUE/265550

**65565**

CUSTOMER NUMBER

Date: November 17, 2008

# Document 1

アロニックス

A  
⇒

## ■アロニックスの種類

アロニックスは、樹脂の構造、アクリロイル基の数により下表のように分類されます。

### 特殊アクリレート

| 官能度 | 品番    | 構造                                    | 硬化剤  | 性質                 |
|-----|-------|---------------------------------------|--|--------------------|
| 单官能 | M-101 | フェノールEO変性( $n=2$ )アクリレート              | N-VP                                       | 低粘度                |
|     | M-102 | フェノールEO変性( $n=4$ )アクリレート              |  | 低毒性                |
|     | M-111 | ノニルフェノールEO変性( $n=1$ )アクリレート           |  | 良好軟性               |
|     | M-113 | ノニルフェノールEO変性( $n=4$ )アクリレート           |  |                    |
|     | M-117 | ノニルフェノールPO変性( $n=2.5$ )アクリレート         |  |                    |
|     | M-120 | 2-エチルヘキシカルカルピトールアクリレート                |  |                    |
|     | M-150 | N-ビニル-2-ビロリドン                         |  |                    |
| 2官能 | M-210 | ビスフェノールA EO変性( $n=2$ )ジアクリレート         | A-BPE4<br>TPGDA<br>TEGDA<br>PEGDA<br>PPGDA |                    |
|     | M-215 | イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート                    |  | 低粘度                |
|     | M-220 | トリプロピレンジコールジアクリレート                    |  |                    |
|     | M-233 | ベンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート             |  |                    |
|     | M-240 | テトラエチレンジコールジアクリレート( $n=4$ ) (PEG#200) |  |                    |
|     | M-245 | ポリエチレンジコールジアクリレート( $n=9$ ) (PEG#400)  |  | 低毒性                |
|     | M-260 | ポリエチレンジコールジアクリレート( $n=14$ ) (PEG#600) |  |                    |
| 3官能 | M-270 | ポリプロピレンジコールジアクリレート( $n=13$ )          |  |                    |
|     | M-305 | ベンタエリスリトールトリアクリレート                    | PETA                                       |                    |
|     | M-309 | トリメチロールプロパントリアクリレート                   | TMPTA                                      | 低粘度                |
|     | M-310 | トリメチロールプロパンPO変性( $n=1$ )トリアクリレート      |  |                    |
|     | M-315 | イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート                   |  | 低毒性                |
|     | M-320 | トリメチロールプロパンPO変性( $n=2$ )トリアクリレート      |  |                    |
|     | M-350 | トリメチロールプロパンEO変性( $n=1$ )トリアクリレート      |  | 高硬化性               |
| 多官能 | M-360 | トリメチロールプロパンEO変性( $n=2$ )トリアクリレート      |  |                    |
|     | M-400 | シベンタエリスリトールベンタ及びヘキサアクリレート             | DPHA                                       | 低毒性<br>高硬化性<br>高硬度 |
|     | M-450 | ベンタエリスリトールテトラアクリレート                   |  |                    |

### 一ウレタンアクリレート

| 官能度 | 品番     | 性質              |
|-----|--------|-----------------|
| 2官能 | M-1100 | 黄変型 中硬質タイプ      |
|     | M-1200 | 無黄変型 中硬質タイプ     |
|     | M-1210 | 無黄変型 低ヤング率      |
|     | M-1310 | 黄変型 柔質タイプ       |
|     | M-1600 | 無黄変型 速硬化・中硬質タイプ |

### 特殊アクリレート

| 官能度 | 品番          | 性質                  |
|-----|-------------|---------------------|
| 单官能 | M-5000 シリーズ | -COOH, -OH 基 含有モノマー |

### 一ポリエステルアクリレート

| 官能度 | 品番          | 性質             |
|-----|-------------|----------------|
| 2官能 | M-6000 シリーズ | 低毒性, 低粘度       |
|     | M-7000 シリーズ | 低毒性, 高光沢, 高硬化性 |
|     | M-8000 シリーズ | 低毒性, 高硬度, 高硬化性 |
| 多官能 | M-9000 シリーズ | 耐熱性, 高硬度, 高硬化性 |

Document 1

C  
D

| M-505<br>(M-505)<br>(M-505) |                     | $(CH_2=CHCOOCH_2)_n-CCH_2OH$<br>ベンケエリスリトールトリアクリレート   | 300以下 | 40-80/25               | 1以下 | 4以下   | 1.161/25 |
|-----------------------------|---------------------|--|-------|------------------------|-----|-------|----------|
| M-509<br>(M-509)<br>(M-509) |                     | $(CH_2=CHCOOCH_2)_n-CCH_2CN$<br>トリメチロールプロパントリアクリレート  | 200以下 | 80-140/25              | 1以下 | 0.5以下 | 1.111/25 |
| M-510<br>(M-510)            |                     | $(CH_2=CHCO-(OC_2H_4)_n-OCH_2)_n-CCH_2CH_3$<br>トリメチロールプロパンPO共性(n=1)トリアクリレート                        | 400以下 | 80-110/25              | 1以下 | 1以下   | 1.061/25 |
| M-515<br>(M-515)            | 特殊アクリレート<br>(3官能)   | $CH_2=CHCOOCH_2CH_2-N=C(CH_2CH_2COOCH=CH_2)-N=C(CH_2CH_2COOCH=CH_2)$<br>イソシアヌールプロパントリアクリレート        | 500以下 | 600-<br>1,200/50       | 1以下 | 1以下   | 1.388/21 |
| M-520<br>(M-520)            |                     | $(CH_2=CHCO-(OC_2H_4)_n-OCH_2)_n-CCH_2CH_3$<br>トリメチロールプロパンPO共性(n=2)トリアクリレート                        | 500以下 | 70-170/25              | 1以下 | 1以下   | 1.043/25 |
| M-530<br>(M-530)            |                     | $(CH_2=CHCO-(OC_2H_4)_n-OCH_2)_n-CCH_2CIL_2$<br>トリメチロールプロパンPO共性(n=1)トリアクリレート                       | 300以下 | 50-70/25               | 1以下 | 1以下   | 1.106/25 |
| M-550<br>(M-550)            |                     | $(CH_2=CHCO-(OC_2H_4)_n-OCH_2)_n-CCH_2CH_3$<br>トリメチロールプロパンPO共性(n=2)トリアクリレート                        | 300以下 | 65-85/25               | 1以下 | 1以下   | 1.108/25 |
| M-400<br>(M-400)<br>(M-400) | 特殊アクリレート<br>(5官能以上) | $(CH_2=CHCOOCH_2)_n-C-O-C(=CH_2)-CH_2O-R$<br>R: R'は-CO-CH=CH <sub>2</sub><br>ベンケエリスリトールベンデキサアクリレート | 300以下 | 3,500-<br>6,500/25     | 1以下 | 3以下   | 1.188/25 |
| M-560<br>(M-560)            | 特殊アクリレート<br>(6官能)   | $(CH_2=CHCOOCH_2)_n-C'$<br>ベンケエリスリトールテトラアクリレート   | 200以下 | 80-100/50              | 1以下 | 1以下   | 1.185/50 |
| M-5100<br>(M-5100)          |                     |  | —     | 70,000-<br>130,000/50  | —   | —     | 1.203/21 |
| M-51200<br>(M-51200)        |                     |  | —     | 120,000-<br>220,000/50 | —   | —     | 1.293/21 |
| M-5210<br>(M-5210)          | ウレタンアクリレート<br>(2官能) | $CIL_2-CHOOO-R'-OOCNH-$<br>—(R-NHCOO-(ポリオール))-OOCNH—<br>—R-NHCOO-R'-OCOCH=CH_2                     | 300以下 | 2,600-<br>3,200/25     | 1以下 | 3以下   | 1.065/25 |
| M-5210<br>(M-5210)          |                     |  | 50以下  | 80,000-<br>160,000/50  | —   | —     | —        |
| M-51500<br>(M-51500)        |                     |  | —     | 8,000-<br>12,000/50    | —   | —     | —        |

*Document 2*

# New Values Of the Solubility Parameters From Vapor Pressure Data

K. L. Hoy  
Union Carbide Corporation\*

The solubility parameters of a broad spectrum of solvents and chemicals are calculated from vapor pressure data using an expression derived from the relationship of Hildebrand. In the case of high boiling liquids, the available vapor pressure data are found to be unreliable when extrapolated to room temperature and an alternate method of calculation is proposed. A structure correlation is made using the method of Small and new values of the molar cohesion constants are developed. The problem of associations of certain molecular species is discussed and the concept of chameleonic character introduced as a qualitative explanation.

## INTRODUCTION

Although a few coatings chemists have long recognized the value of the contributions of Hildebrand, Flory, Scott, Huggins, and others, in the areas of polymer solubility and compatibility—only in recent years have the developed theories been applied to solve practical problems encountered in the coatings industry. Perhaps the reason for the long span of time between theory and application—nearly 60 years since the initial work by van Laar—has been the inability of the theory to adequately predict the behavior of the complex mixtures required for practical vehicle formulations. However, as the coatings industry becomes more sophisticated, the principles set forth by those and other workers are being increasingly adopted.

The mathematical description of the solution process as first proposed by van Laar and later developed by Hildebrand<sup>1</sup> and Scatchard<sup>2</sup> is centered around a concept introduced, and termed the "solubility parameter," by Hildebrand.

\* Coatings Materials, South Charleston, W. Va.

The classic compilation of data by Burrell<sup>3</sup> in the middle of the last decade has served as a basis for extending the usefulness of the concept by more recent workers including Lieberman,<sup>4</sup> Fraunitz,<sup>5</sup> Cordon,<sup>6</sup> and Crowley *et al.*<sup>7</sup> However, since the work of Burrell there has been no concerted effort to refine or expand this basic information.

The initial purpose of this work is not to seek explanations for notorious exceptions to the theory but rather to re-examine the source of the data and refine and expand it to a much broader working base.

## DISCUSSION

### Calculation of Solubility Parameter From Vapor Pressure Data

The solubility parameter is defined as:

$$\delta = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2}$$

where  $\delta$  is the solubility parameter,  $\Delta E$  the internal energy, and  $V$  the molar volume. Since  $\Delta E = \Delta H - PAV$  the solubility parameter becomes:

$$\delta = \left( \frac{\Delta H - PAV}{V} \right)^{1/2}$$

In the final analysis the calculation of the solubility parameter revolves around obtaining the value of the heat of vaporization. Burrell used an empirical equation developed by Hildebrand for hydrocarbons and assumed the vapors behaved ideally. The parameter was calculated by Burrell and then corrected according to several empirical rules he developed.

It was decided to recalculate values for the solubility parameters from vapor pressure data and to extend the list as much as possible.

A search of the literature reveals that one of the

NEW VALUES OF THE SOLUBILITY PARAMETERS FROM VAPOR PRESSURE DATA

Accurate expressions for calculating the heat of vaporization at a given temperature from available vapor pressure data is given by the Haggemacher<sup>8</sup> equations, (3) and (4):

$$P(V_g - V_l) = \frac{RT}{M} \sqrt{1 - \frac{PT^2}{PcT^2}} \quad (3)$$

$$\Delta H = \frac{dp}{dt} \frac{RT^2}{M^2} \sqrt{1 - \frac{PT^2}{PcT^2}} \quad (4)$$

where  
 $V_g$  = the specific volume of the gas phase  
 $V_l$  = the specific volume of the liquid phase  
 $M$  = molecular weight  
 $R$  = gas constant  
 $T$  = temperature  
 $T_c$  = critical temperature  
 $P$  = pressure  
 $P_c$  = critical pressure  
 $\Delta H$  = heat of vaporization

Using equations (3) and (4) and vapor pressure in the form of the Antoine equation (5):

$$\log P = \frac{-B}{t+C} + A \quad (5)$$

where  $P$  = pressure in mm Hg;  $t$  = temperature in °C; and  $A$ ,  $B$ ,  $C$  are constants, it is possible to derive an expression for the solubility parameter as shown in equation (6):

$$\delta = \left[ \frac{RT_p}{M} \sqrt{1 - \frac{T_c^2 P}{T^2 P_c}} \frac{2.303 BT^2}{(t + C - 273.16)^2} - 1 \right]^{1/2} \quad (6)$$

Consequently, the following data are necessary to calculate the solubility parameter of a pure liquid at any desired temperature: Antoine constants  $A$ ,  $B$ , and  $C$ , critical temperature ( $T_c$ ), critical pressure ( $P_c$ ), density ( $\rho$ ), temperature ( $T$ ) in degrees abs., and molecular weight ( $M$ ).

Generally it is desirable to obtain the value of the solubility parameter at 25°C. In certain cases this temperature is beyond the range of the usual Antoine expression. An examination of the Antoine equation indicates the source of the error, illustrated by the somewhat exaggerated diagram shown in Figure 1. At pressures between  $P_1$  and  $P_2$ , the Antoine equation describes the vapor pressure-temperature relationship quite well. However, at lower and higher temperatures the deviation actually becomes intolerable and usually new sets of Antoine constants are obtained. Unfortunately, these new Antoine constants are not always available.

To circumvent this problem, an alternate means of reliably estimating the heat of vaporization at room temperature, from data at different (usually higher) values, is necessary. It has been found empirically that at pressures below atmospheric pressure the latent heat of vaporization follows the relationship:

$$\Delta H = \Delta H^\circ e^{-\alpha t} \quad (7)$$

In logarithmic form this becomes:

$$\log \Delta H = \frac{-m}{2.303} t + \log \Delta H^\circ \quad (8)$$

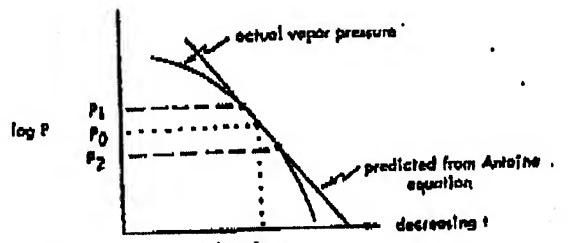


Figure 1—Illustration of fit of Antoine equation to experimental data (exaggerated for visual interpretation)

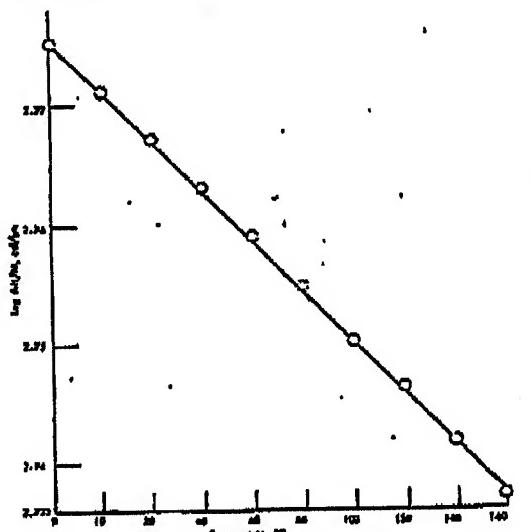


Figure 2—Effect of temperature on  $\log (\Delta H/M)$  of water

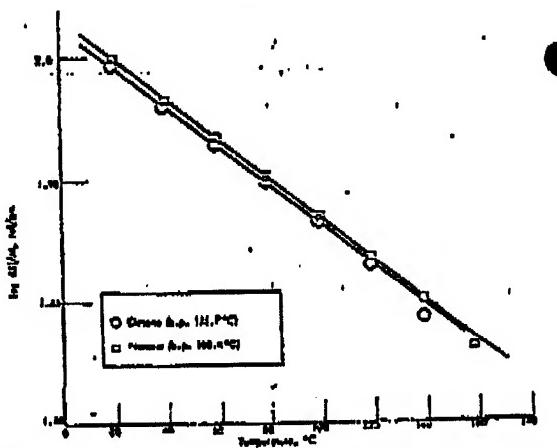


Figure 3—Effect of temperature on  $\log (\Delta H/M)$  of normal hydrocarbons

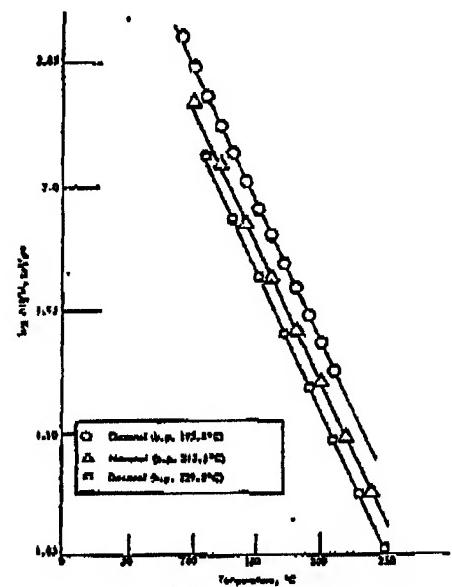


Figure 4—Effect of temperature on  $\log (\Delta H/M)$  of alcohols

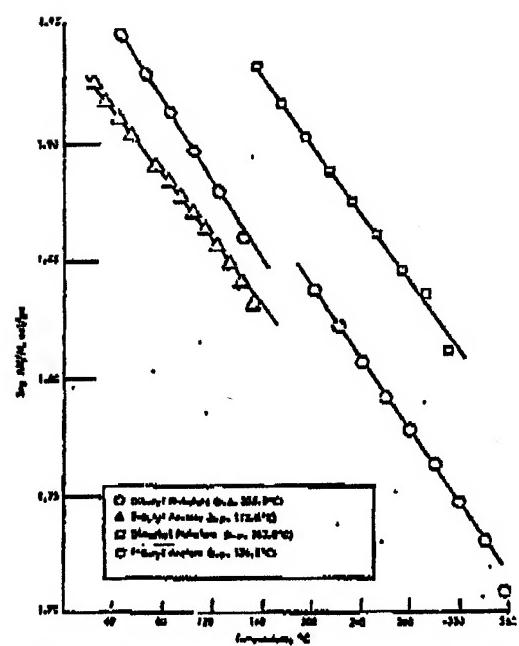


Figure 5—Effect of temperature on  $\log (\Delta H/M)$  of ketones

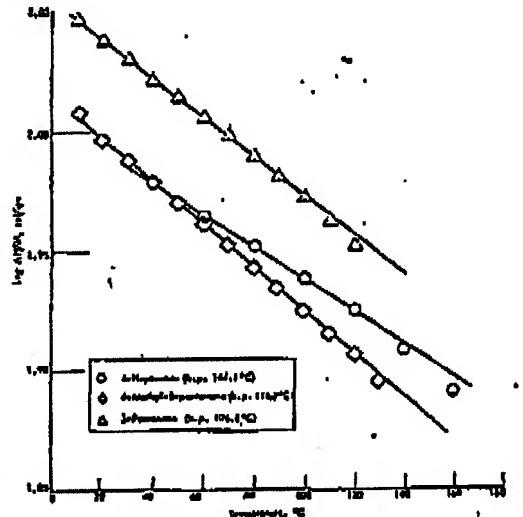


Figure 6—Effect of temperature on  $\log (\Delta H/M)$  of ketones

where  $\Delta H^\circ$  is the heat of vaporization at some standard temperature and  $m$  is a constant. A test of equation (8) is shown in Figures 2-6 for several different classes of compounds. As can be seen, the relationship seems to be quite general.

Using this relationship it is possible to estimate the heat of vaporization at 25°C by calculating the heat of vaporization in the temperature range in which the Antoine constants are valid and fitting these values into equation (8) to determine the slope ( $m$ ), and  $(\Delta H^\circ)$ . With these two constants the heat of vaporization at 25°C can be estimated. Table I shows the results of such an extrapolation for a variety of compounds. Based on these results it is believed that the maximum error is above  $\pm 4\%$  or translated to solubility parameter, approximately  $\pm 2\%$ .

The task of carrying out the calculations is relegated to a high speed digital computer. The data are tabulated in three forms: (1) an alphabetical listing, (2) a listing in order of increasing solubility parameters, and (3) in order of increasing boiling points. In addition to solubility parameters and boiling points, data on molecular weight, vapor pressure at 25°C and density in lbs./gallon at 25°C are included. Solubility parameter data for more than 690 compounds have been calculated and are shown in the tabulations. Some materials not normally considered solvents are included because of the usefulness of these data to chemists interested in finding reaction media for various processes. Moreover, it was desired to obtain as many different structural types as possible—for a systematic correlation of structure and solubility parameter.

## NEW VALUES OF THE SOLUBILITY PARAMETERS FROM VAPOR PRESSURE DATA

Table 1—Comparison of Estimated and Observed Values of Solubility Parameters

| entry<br>n/Cal.   |                   |             | N <sub>vap.</sub><br>cal./mole <sup>2</sup> | S <sub>001</sub><br>(cal./cc) <sup>1/2</sup> /mole | $\delta^2$<br>(cal./cc) <sup>1/2</sup> | %<br>Deviation<br>in % |
|---|-------------------|-------------|---|--|--|------------------------|
| .752  | Acrylic acid      | (Estimated) | 16,308.48                                   | 1311.7   | 11382                                  |                        |
| .192  |                   | (Observed)  | 16,667.41                                   | 1521.3   | 12,091                                 | 0.90                   |
| .922  | Methyl butanediol | (Estimated) | 16,802.83                                   | 1310.1   | 12,374                                 |                        |
| .714  |                   | (Observed)  | 16,989.57                                   | 1216.4   | 12,456                                 | 0.65                   |
| .327  | Decane            | (Estimated) | 12,680.19                                   | 1540.3   | 7,845                                  |                        |
|   |                   | (Observed)  | 12,265.77                                   | 1512.3   | 7,719                                  | 1.57                   |
| .121  | o-Diethylbenzene  | (Estimated) | 12,320.92                                   | 1353.2   | 8,815                                  |                        |
| .763  |                   | (Observed)  | 12,321.19                                   | 1334.8   | 8,712                                  | 1.18                   |
| .361  | p-Ethylstyrene    | (Estimated) | 12,707.65                                   | 1343.9   | 9,013                                  |                        |
| .707  |                   | (Observed)  | 12,451.63                                   | 1327.3   | 8,920                                  | -1.06                  |
| .931  | p-Bromostyrene    | (Estimated) | 13,812.76                                   | 1319.4   | 10,020                                 |                        |
| .562  |                   | (Observed)  | 13,540.33                                   | 1304.6   | 9,925                                  | 0.96                   |
| .229  | p-Dichlorotoluene | (Estimated) | 13,535.43                                   | 1295.7   | 10,005                                 |                        |
| .025  |                   | (Observed)  | 13,522.99                                   | 1281.9   | 9,931                                  | 0.72                   |
| .169  |                   |             |   |  |  |                        |
| .246  |                   |             |   |  |  |                        |
| .918  |                   |             |   |  |  |                        |
| (1) Sum of Smalt's constants = $\frac{S \times M_w}{2}$ |                   |             |   |  |  |                        |
| .734  |                   |             |   |  |  |                        |
| .663  |                   |             |   |  |  |                        |
| .402  |                   |             |   |  |  |                        |
| .738  |                   |             |   |  |  |                        |
| .145  |                   |             |   |  |  |                        |
| .784  |                   |             |   |  |  |                        |
| .138  |                   |             |   |  |  |                        |
| .263  |                   |             |   |  |  |                        |
| .666  |                   |             |   |  |  |                        |
| .907  |                   |             |   |  |  |                        |
| .187  |                   |             |   |  |  |                        |
| .107  |                   |             |   |  |  |                        |
| .317  |                   |             |   |  |  |                        |
| .577  |                   |             |   |  |  |                        |
| .500  |                   |             |   |  |  |                        |
| .759  |                   |             |   |  |  |                        |
| .297  |                   |             |   |  |  |                        |
| .901  |                   |             |   |  |  |                        |
| .803  |                   |             |   |  |  |                        |
| .250  |                   |             |   |  |  |                        |
| .382  |                   |             |   |  |  |                        |
| .836  |                   |             |   |  |  |                        |
| .854  |                   |             |   |  |  |                        |
| .031  |                   |             |   |  |  |                        |
| .820  |                   |             |   |  |  |                        |
| .835  |                   |             |   |  |  |                        |
| .694  |                   |             |   |  |  |                        |
| .793  |                   |             |   |  |  |                        |

## Structure Correlations

Small<sup>6</sup> developed a method for estimating the value of the solubility parameter from chemical structure through additive group and constitutive molar attraction constants.

One of the objectives of the present project is to re-examine these molar attraction constants over a broad spectrum of compounds using multiple regression analysis. This is readily accomplished with high speed digital computers. In the course of this investigation it became apparent, as was expected, that the only compounds which did not reliably yield to analysis were the acids, alcohols and other compounds which are capable of association. The carboxylic acids, for example, were predictable only to the extent of  $\pm 18\%$ . It occurred to the author that since the simple analysis was based on monomeric acids, not the dimeric form, if the structural features of the dimer were

taken into account these compounds might fulfill the requirements for a successful analysis.

If it is assumed that carboxylic acids exist as dimers, then the following factors must be incorporated in the calculation of the solubility parameter. Equation (1) for solubility parameter can be expressed as:

$$\delta = \left( \frac{\Delta E_p}{M} \right)^{1/2} \quad (1)$$

where  $\delta$  = solubility parameter (cal./cc)<sup>1/2</sup>  
 $\Delta E_p$  = molar internal energy (cal./mole)  
 $M$  = molecular weight (gm./mole)  
 $\rho$  = density (gm./cc)

Table 2—Correlation of Molar Volume Cohesion Of Carboxylic Acids

| Compound                      | Molar Volume Cohesion (cal./cc) <sup>1/2</sup> /mole |              | Error |
|-------------------------------|--|--------------|-------|
|                               | (Observed)   | (Calculated) |       |
| Acetic acid                   | 1023.0   | 1014.5       | 5.5%  |
| Acrylic acid                  | 1259.1   | 1206.1       | 5.8%  |
| Butyric acid                  | 1565.3   | 1546.1       | 1.3%  |
| 3-Ethoxypropanoic acid        | 2040.8   | 2027.8       | 0.6%  |
| 2-Ethylbutyric acid           | 2056.7   | 2006.5       | 2.4%  |
| 2-Ethylhexanoic acid          | 2467.8   | 2537.1       | 2.8%  |
| 2-Ethyl-3-propyl acrylic acid | 2612.6   | 2588.5       | 0.9%  |
| Hexanoic acid                 | 2029.8   | 2077.7       | 0.09% |
| Isobutyric acid               | 1580.9   | 1673.9       | 6.7%  |
| Methacrylic acid              | 1581.1   | 1561.8       | 1.2%  |
| 2-Methyl pentanoic acid       | 1879.9   | 2026.5       | 6.5%  |
| Propionic acid                | 1322.7   | 1280.3       | 3.2%  |
| Tetrahydrobenzoic acid        | 2062.0   | 2099.5       | 0.85% |
| Valeric acid                  | 1615.3   | 1811.9       | 1.9%  |

Table 3—Correlation of Molar Volume Cohesion Of Glycol-Ethers

| Compound                  | Molar Volume Cohesion (cal./cc) <sup>1/2</sup> /mole |              | Error |
|---------------------------|--|--------------|-------|
|                           | (Observed)   | (Calculated) |       |
| Butyl Cellosolve          | 1556.2   | 1577.7       | 1.4%  |
| Butyl Cellosolve          | 1301.4   | 1314.2       | 0.98% |
| Cellosolve solvent        | 1048.7   | 1048.4       | 0.45% |
| 2-Ethylbutyl Cellosolve   | 1555.1   | 1543.9       | 0.72% |
| 2-Ethylhexyl Cellosolve   | 1793.0   | 1802.7       | 0.62% |
| 3-Heptyl Cellosolve       | 1658.2   | 1676.9       | 2.5%  |
| Hexyl Cellosolve          | 1594.3   | 1580.0       | 0.95% |
| o-Methylbenzyl Cellosolve | 1611.9   | 1674.5       | 5.8%  |
| Methyl Cellosolve         | 928.3  | 915.5        | 1.15% |
| Nonyl Cellosolve          | 1882.9   | 1870.4       | 0.64% |
| Phenyl Cellosolve         | 1441.0   | 1444.7       | 0.25% |
| Propyl Cellosolve         | 1576.5   | 1687.0       | 0.67% |
| Butyl Carbitol            | 1422.3   | 1422.1       | 0.08% |
| Carbitol solvent          | 1422.3   | 1917.6       | 5.5%  |
| 2-Ethylbutyl Carbitol     | 1888.8   | 2133.4       | 0.53% |
| 3-Hexyl Carbitol          | 2195.1   | 1933.7       | 1.5%  |
| Hexyl Carbitol            | 1866.5   | 1933.7       | 0.55% |
| Methyl Carbitol           | 1520.6   | 1288.2       | 9.3%  |
| Phenyl Carbitol           | 1834.7   | 1818.4       | 0.88% |
| Propyl Carbitol           | 1536.9   | 1554.1       | 1.17% |

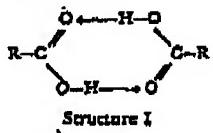
In the case of dimeric carboxylic acids, however, the actual molecular weight is two times the simple formula weight ( $M$ ), and the solubility parameter becomes:

$$\delta = \left( \frac{\Delta E_f}{M} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{2} \quad (10)$$

In a like manner the molar-volume cohesion ( $C$ ) for dimeric carboxylic acids is given by equation (11):

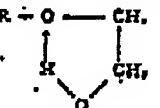
$$C = \left( \Delta E_f \frac{M}{2} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{2} \quad (11)$$

The value of the solubility parameter of acetic acid when calculated from vapor pressure data and considered as an unassociated molecule is 13.01. However, when considered as a dimer, its value is 9.19. It is apparent that the dimeric form will have quite different solubility characteristics from the monomeric form, and it is therefore understandable that acetic acid is soluble in such diverse solvents as water ( $\delta = 23.5$ ) as well as heptane ( $\delta = 7.5$ ). Treatment of a series of 14 carboxylic acids by multiple regression analysis using the dimeric Structure I has given satisfactory results, as listed in Table 2.



Structure I

Another group of solvents which have evaded correlation by simple structure considerations are the glycol-ethers.\* In these cases it is possible to postulate the



Structure II

intramolecular-hydrogen bonded Structure II. Using this structure it is possible to correlate the molar volume cohesion by regression analysis. The results of these correlations are shown in Table 3.

In this analysis, as well as in the case of the acid, over 640 organic compounds were considered. The samples consisted of aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, ketones, esters, and ethers. The overall analysis is the most reliable to date and accounted for 98.5% of the residual sum of squares. The molar attraction constants generated are given in Table 4.

Interestingly, a cursory examination of the solubility characteristics of the glycol-ethers reveals that certain members of these series, like the acids, are capable of being dissolved in polar solvents (water) and non-polar solvents (heptane). See Table 5 for effects of these and other structures. It would appear

\* Cellulosolve® and Corbitone® solvents, products of Union Carbide Corp.

Table 4—Molar Attraction Constants

| Group               | Molar Attraction ( $S$ )<br>(cal eq <sup>1/2</sup> /mole) | Group              | Molar Attraction ( $S$ )<br>(cal eq <sup>1/2</sup> /mole) |
|---------------------|---|--------------------|---|
| -CH <sub>3</sub>    | 149.5   | -S-                | 202.42  |
| -CH <sub>2</sub> -  | 151.5   | Cl,                | 342.57  |
| >CH-                | 25.99   | Cl primary         | 215.06  |
| -O-                 | 38.03   | Cl secondary       | 206.27  |
| CH <sub>2</sub> CO  | 126.54  | Cl aromatic        | 181.0   |
| -CH-                | 121.53  | Br                 | 257.88  |
| >C=                 | 64.51   | Br aromatic        | 205.60  |
| -CH= aromatic       | 117.12  | F                  | 41.33   |
| -C= aromatic        | 98.12   | Structure feature  |   |
| -O-(ether, acet)    | 114.98  | Conjugation        | 23.26   |
| -O- epoxide         | 176.20  | Cis                | -7.13   |
| -COO-               | 335.59  | Twigs              | -19.80  |
| >C=O                | 202.96  | 4 Membered ring    | 77.76   |
| -CHO                | 292.64  | 5 Membered ring    | 20.99   |
| (CO) <sub>2</sub> O | 567.29  | 6 Membered ring    | 23.44   |
| -OH-                | 225.84  | Ortho substitution | 9.50  |
| -H acidic dimer     | 50.47   | Meta substitution  | 6.6   |
| OH aromatic         | 170.99  | Para substitution  | 40.33   |
| NH <sub>2</sub>     | 226.56  | Base Value         | 21.56   |
| -NH-                | 180.03  |                    | 61.5  |
| -N-                 | 51.08   |                    | 155.1   |
| C≡N                 | 254.56  |                    |   |
| NCO                 | 358.66  |                    |   |

Table 5—Effect of Structure on Solubility  
In Water and Hydrocarbon Solvent (Cont'd.).

| Structure | Solubility In    |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | H <sub>2</sub> O | Heptane |
|           | ++               | ++      |
|           | ++               | ++      |
|           | ++               | ++      |

that if the energy requirements can be fulfilled either by simple dimerization or intramolecular association, then that part of the molecule tends to adopt the character of the surrounding environment; i.e., in polar solvents the materials are capable of interacting as polar solvents, while in non-polar solvents the polar interactions are self-contained and the materials tend to behave in a non-polar manner. It is proposed that this ability to assume the character of the surrounding environment be termed "chameleonic" after the reptile which is able to assume the color of his background.

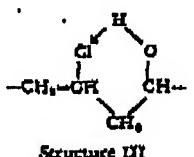
The chameleonic principle has wide ramifications when applied to practical problems; for example, the puzzling compatibility of the vinyl resin VAGH,<sup>\*</sup> as compared to vinyl resin VYHH.<sup>†</sup> VYHH is a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer and VAGH is a back hydrolyzed version of VYHH. Yet VAGH has a broad

\* Back-hydrolyzed vinyl resin, VAGH, product of Union Carbide Corp.  
† Back-hydrolyzed vinyl resin VYHH.

DR. K. L. HOY received the B.S. Degree from the University of Wyoming in 1950, and the Ph.D. Degree from the University of North Carolina in 1955. In 1955 he joined Union Carbide Corp. and is currently a Group Leader in the Research and Development Department. He has worked on vinyl polymers, solvents, plasticizers, uncouplers, epoxides, and alkyls, with particular emphasis on coatings. At present his group is responsible for fundamental work in dispersion systems.



spectrum of compatibility with polar and relatively non-polar solvents and resins in contrast to VYHH. Further inclusion of other hydroxy containing monomers in the polymer do not produce the dramatic effect of the vinyl alcohol moiety. However, if the vinyl chloride-vinyl alcohol entity operates as a chameleonic Structure III then it would be expected that VAGH would have a unique broad spectrum compatibility and solubility which can not be duplicated by the use of other monomers such as hydroxyethyl acrylate.



Structure III

This explains why certain glycol-ether<sup>\*\*</sup> solvents are useful as coupling solvents for solubilizing relatively non-polar resins in water. The use of glycol-ethers<sup>††</sup> to prevent blushing and cratering of non-polar resins during drying under humid conditions can also be explained by the chameleonic principle.

#### SUMMARY

Over 680 values of the solubility parameter have been calculated from vapor pressure data and presented in tabular form. From the data obtained it has been possible to expand the usefulness of Small's Molar Cohesion constants. The chameleonic nature of associated molecules is discussed as a means of understanding certain observed physical phenomena, particularly puzzling solubility characteristics, of solvents which have evaded simple structure correlations.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge the invaluable work of Dr. R. A. Martin without whose service the mathematical analysis via computer would not have been possible. ♦

#### References

- (1) Hildebrand, J. H. and Scott, R. L., "The Solubility of Non-Electrolytes," 3rd ed. New York, Reinhold Publishing Corp., 1959.
- (2) Scatchard, G., Chem. Rev., 3, 321 (1951).
- (3) Burrell, M., Official Digest, 27, No. 369, 726 (1955).
- (4) Lieberman, E. P., Official Digest, 34, No. 444, 80 (1962).
- (5) Blanks, R. F. and Fraunzil, J. M., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 3, (1964).
- (6) Gordon, J. L., JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY, 38, No. 492, 43 (1966).
- (7) Crowley, J. D., Teague, Jr., O. S., and Lowe, Jr., J. W., JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY, 38, No. 496, 259 (1966).
- (8) Hogenmacher, J. E., J. Am. Chem. Soc., 68, 1638 (1946).
- (9) Small, P. A., J. Appl. Chem., 3, 75 (1953).

\*\* Selective Carbital, Callesolve, and Propasol solvents, products of Union Carbide Corp.

†† Callesolve and Carbital solvents.

## Document 3

(整理：昭和61年7月29日)

## ポリマーのSP値の予測—訂正と補足

井本 慎

先に本誌に接着剤のことを書き<sup>1)</sup>、ポリマーの SP 値を予測する計算法のことを簡単に記した。そのさい不注意にも雑誌の名を書きちがえた。文献番号 24 b) Small, J. Appl. Polym. Sci. は J. Appl. Chem. であった。そのこともあり、あらためてポリマーの SP 値を予測する Small と Hoy と Fedors の報告をもうすとし詳しく書いておきたいと考える。

## 1. Small の場合<sup>2)</sup>

1953年に出了た報告で彼は溶液の熱力学から論じはじめた。きっちり詰められた8ページを超える論文は基礎的で時間をかけて勉強するに足りる。しかし、ここはすべて省略し、SP値の予測の所だけに限る。Smallのその式は簡単で式(1)である。ポリマーのくり返し単位についてである。

$$SP = \delta = \frac{\sum F}{V} \quad (1)$$

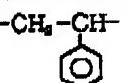
$F$  というのは "molar-attraction constant" と彼が呼ぶもので、表1の値である。 $\gamma$  はモル容積( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )である。また  $F$  の単位は  $(\text{cal cm}^3)^{1/2} \text{ mol}^{-1}$  である。

表1  $F(\text{cal cm}^{-3})^{1/2} \text{ mol}^{-1}$  の数値(Small)

|  |         |                        |            |
|--|---------|------------------------|------------|
| -CH <sub>3</sub>                           | 214     | H                      | 80-100     |
| >CH <sub>3</sub>                           | 133     | -O-                    | 70         |
| >CH-                                       | 26      | >C=O                   | 275        |
| >CC  | -93     | -COO-                  | 310 (エステル) |
| CH <sub>2</sub> =                          | 190     | CN                     | 410        |
| -CH=                                       | 111     | -Cl                    | 270-260    |
| >C≡  | 19      | >CCl <sub>2</sub> の Cl | 260        |
| CH≡C-                                      | 285     | -CCl <sub>3</sub> の Cl | 250        |
| -C≡C-                                      | 222     | -Br                    | 340        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -            | 735     | I                      | 425        |
| -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - (o, m, p) | 658     | CF <sub>3</sub>        | 150        |
| ナフタリル-                                     | 1146    | CF <sub>2</sub>        | 274        |
| b 頸環                                       | 105-115 | -S-                    | 225        |
| g 頸環                                       | 95-105  | -SH                    | 315        |
| 共役系  | 20-30   | -ONO <sub>2</sub>      | ~440       |
|  |         | -NO <sub>2</sub>       | ~440       |

計算例をあげた方が早分かりする。

#### 例(1) ポリスチレン



$C_6H_{12}, M=104$

d=1.05

实测 SP=9.0

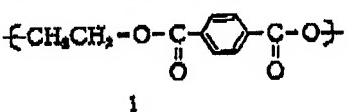
$$\Sigma F = 183 (\text{CH}_3) + 28 (\text{CH}) + 795 (\text{C}_6\text{H}_5) = 896$$

$$V = 104 / 1.05 = 99$$

大丈

計算  $SP = 896 / 99 = 9.05$

#### 例(2) ポリエチレンテレフタレート



$$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4, M=192$$

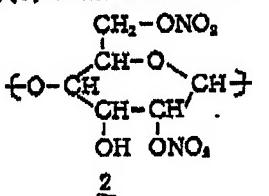
$d = 1.38$ , 実測 SP = 10.7, 1に対する計算は下記のごとくである。

$$\begin{aligned}\sum F &= 2 \times 133 (\text{CH}_3) + 2 \times 310 (\text{COO}) + 658 (\text{C}_6\text{H}_4) \\ &= 1534\end{aligned}$$

$$V = 192 / 1.38 = 139.1$$

よって計算  $SP = 110$   
Small は  $SP = 107$  と計算しているが、それには  $d = 100$  とおなづかれていた。

### 例(3) 二硝酸カルロース



$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $M=224$ ,  $d=1.6$ , 实测 SP = 10.5

YOCU meni

ポリマーの SP 値の予測一訂正と補足

るが、ポリマーの密度  $d$  が必要である。とに新しい構造を紙の上で書いて、その SP 値を知ろうとするところが致命的のことになる。その点でこの Fedors の表  $\epsilon$  が役立つことになる。彼はモル容積  $V$  をそれぞれの基のモル容積  $\Delta v_i$  の和と考えるのである。

$$V = \sum \Delta v_i \quad (2)$$

そしてその  $\Delta v_i$  ( $25^\circ\text{C}$ ) を適当に表 4 のようにする。元来が SP は式(8)である。

$$SP = (CED)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H - RT}{V}\right)^{1/2} \quad (3)$$

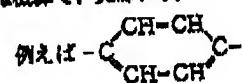
$\Delta H$  は蒸発熱である。この  $(\Delta H - RT)$  も

$$(\Delta H - RT) = \sum \Delta \epsilon_i \quad (4)$$

とする。そして

$$SP = \left(\frac{\sum \Delta \epsilon_i}{\sum \Delta v_i}\right)^{1/2} \quad (5)$$

とする。表 4 から計算するのだが、\*印のフェニル基だけは概算で、実際は次のように精算した方がよい由。



$$\begin{aligned} \sum \Delta \epsilon_i &= 4(\text{CH}=) + 2(\text{C}=) + 3(\text{共役二重結合}) \\ &\quad + 6 \text{員環} \\ &= 4 \times 1030 + 2 \times 1030 + 3 \times 400 + 250 = 7630 \\ \sum \Delta v_i &= 4 \times (13.5) + 2(-5.5) + 3 \times (-22) + 16 \\ &= -524 \end{aligned}$$

しかし表中の  $\Delta \epsilon_i = 7630$ ,  $\Delta v_i = 524$  とあってい。

#### 例(1) 簡単なエポキシ樹脂

Hoy の場合の例(4)とした  $\epsilon$  について計算

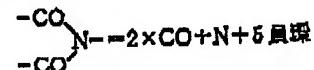
$$\begin{aligned} \sum \Delta \epsilon_i &= 2 \times 1000 (\text{N}) + 4 \times 1180 (\text{CH}_2) + 2 \\ &\quad \times 820 (\text{CH}) + 2 \times 7120 (\text{OH}) + 3 \\ &\quad \times 7530 (-\phi-) + 1 \times 850 (\text{C}) + 2 \\ &\quad \times 1125 (\text{CH}_2) + 2 \times 900 (-\text{O}-) = 49690 \end{aligned}$$

$$\sum \Delta v_i = 277$$

$$SP = \left(\frac{49690}{277}\right)^{1/2} = (178.39)^{1/2} = 13.4$$

#### 例(2) 上掲のポリアミドイミド(5)

互では問題になるのはイミド環だが、次のように考える。

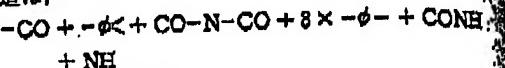


$$\sum \Delta \epsilon_i = 2 \times 4150 + 1000 + 250 = 9500$$

$$\sum \Delta v_i = 2 \times 108 - 9 + 16 = 286$$

として、あとは足し算すれば足りる。

構造は、



である。よって上の順に

$$\sum \Delta \epsilon_i = 4150 + 7630 + 9500 + 8 \times 7630 + 8000 + 2000$$

$$= 54170$$

$$\sum \Delta v_i = 108 + 33.4 + 28.6 + 8 \times 52.4 + 9.5 + 4.5$$

$$= 244$$

$$\left(\frac{\sum \Delta \epsilon_i}{\sum \Delta v_i}\right)^{1/2} = \left(\frac{54170}{244}\right)^{1/2} = (222)^{1/2} = 14.9$$

これは大にすぎると思われる。

#### 4. 緒りに

以上、前報の誤りを訂正し、加えて詳しく全体を紹介した。簡単な硬化エポキシ樹脂の SP 値が出たと言っても横架け高分子が溶解するとは思えないが興味がある。以上の 3 種の計算法で、どの方法が最もかは見当が全くつかない。その高分子の密度  $d$  が分っておれば Hoy の方法が( $d$  が分らねば Fedors の方法しか仕方がない)何だか計算しやすいよう思う。なお Small の方法は黄慶基さんが 1962 年に紹介されている。なお私は別に  $T_g$  の予測法もまとめておいたが、こういう構造の高分子(または接着剤)はこれくらいの SP と  $T_g$  をもつだろう。と机上の計算をすることができるるのは楽しいだろう、と思う。

なお、他にも SP(や  $T_g$ ) の予測法の報告があるので想像する。御教示をたまわることができれば幸甚である。

#### 文 献

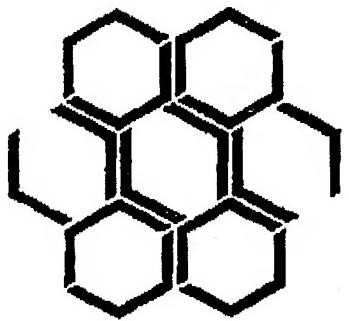
- 井本 雄, 日本接着協会誌, 22, 314 (1986).
- P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71 (1953).
- K. L. Hoy, J. Paint Technology, 42, 76 (1970).
- M. Ghosh, K. Maiti, J. Macromol. Sci.-Chem., A22, 1463 (1985).
- R. T. Fedors, Polymer Engineering and Science, 14, 147 (1974).
- 黄慶基, 「接着の化学と実際」, 第 10 刷(高分子刊行会, 1981), p. 24.
- 井本 雄, 接着, 30, 258 (1986).
- 黄慶基, 「日本接着協会誌, 接着ハンドブック, 第 2 版」(日刊工業新聞社, 1971), p. 110 に D. W. Van Krevelen 法というのが紹介されているが, Small や Hoy と類似のものらしいので省略した。

Document 4

日本化学会編

## 高分子化学の基礎

井本 穂  
井本立也



新基礎化学シリーズ⑥

周期表の族番号

| 新方式 | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8 | 9 | 10 |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|----|
| 旧方式 | IA | 2A | 3A | 4A | 5A | 6A | 7A | 8 | 8 | 8  |

| 新方式 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 旧方式 | IB | 2B | 3B | 4B | 5B | 6B | 7B | 0  |

大日本図書

### 元素の周期表の族番号表記について

国際純正応用化学会 (IUPAC) は1990年の無機化学命名法規則により、従来の並び方を改め「1～18族」方式を採用しました。従来の並び方式はA、Bのつけ方に二様の方法があり、混乱が起つていただからです。日本化学会もこれに従って1994年以降は、新方式を採用することにしました。中等教育の教科書も新方式を採用しています。本シリーズもこれに準じることになりますが、本文を直ちに改訂しにくいので、旧方式表記を続けてます。旧方式表記の族番号は下記の新方式の族番号に読み替えて下さい。

# 第Ⅰ部 高分子の合成

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 2 高分子の熱的性質      | 226 |
| 2-1 ガラス転移点      | 226 |
| 2-2 高分子の共鳴      | 233 |
| 2-3 高分子の配列      | 235 |
| 3 高分子の力学的性質     | 249 |
| 3-1 力と変形        | 249 |
| 3-2 强度          | 254 |
| 3-3 布 性         | 259 |
| 3-4 弹性          | 264 |
| 3-5 機械ヒアリープ     | 265 |
| 3-6 一変化された構造    | 271 |
| 3-7 非線形弹性       | 283 |
| 3-8 直ね合わせの原因    | 286 |
| 3-9 そめ他の物理性     | 285 |
| 4 高分子溶液の性質      | 296 |
| 4-1 結構度         | 296 |
| 4-2 「若岩の熱力学的性質」 | 299 |
| 4-3 高分子溶液の濃度正   | 308 |
| 4-4 高分子溶液の組分性   | 311 |
| 4-5 光散乱         | 317 |
| 4-6 社態平衡        | 325 |
| 4-7 高分子量溶液の粘度   | 329 |

第Ⅱ部「高分子の物理」のための参考書

索引

子頭が結ばれているもの、あるいは結晶化度の高いものは、この第2段階が起らない。

高分子が溶液にどこまで溶解するかということは、高分子の場合のように理論的にたしかめるのはむずかしい。それは分子が大きく、多分子性であり、粘度が大きく、また結晶質の影響もあるからである。しかしこれまでのいろいろの経験を総合すると、大きめながら、つきのようにいえそうだ。  
(1) 化学構造の似たものは溶けやすい。たとえば、PVA と木はいざれも  $-OH$  をもっている。ポリステレンはベンゼンに溶ける。このことは大むかしさから、Like dissolves Like と総合していることだ。

(2) ポリマーの分子量が大きくなると、溶解度が減ってくる。分子が大きいと、溶解分子の間にまぎれこんで多くわがむずかしくなるといつてもいいだらうし、あるいはまだ分子が大きいと、それだけ分子間どうしのひっつき合いが大きくなり、分散しにくいともいえよう。

(3) 同じくポリマーの濃度が上がるごとに、溶解度は下がる。融点が高いといふことは、分子間のひっつき合いが強いことだから、上と同じ意味になる。だから粘温性がふえると、溶けにくくなる。

以上の大きさは概念は、理論的にも説明されうることだが、溶解性をもうもう少しちがつた考え方もある。それにはまず溶解とはどういう意味か、ということをしらべてみると必要がある。

若質が溶液に溶けるためには、各分子どうしのひっつき合いがなければならぬ。そのためには、四輪するぐらいいの溶質一溶媒分子のひっつき合いがないと、そのときはじめて、溶質分子は溶媒分子の中に分散してゆくであろう。そのため分子集団から、1個の分子をひき離すに要するエネルギーであらわすことができる。これを溶解エキナギーという。それはその物質の融点・沸点・分子量などから推定することができる。ただし、高分子の場合はあるが、それが、分子量が大きめになると、分子間のひっつき合いが大きくなる。そのため分子集団から、1個の分子をひき離すに要するエネルギーであらわすことができる。これを溶解エキナギーという。それはその物質の融点・沸点・分子量などから推定することができる。ただし、高分子の場合はあるが、

から、融点と溶解度の関係などから推定する。また溶解エキナギーは、単位。

体積あたりにとる。したがって単位は cal/cc である。これを溶解エキナギー

## 4 高分子溶液の性質

線状高分子の中には適當な溶解さえ遇ふことができたれば、それに着かして溶解することができます。たとえばポリ塩化ビニル(PVC)はテトラヒドロフラン(THF)に、ポリビニルアルコール(PVA)は選水に溶ける。しかしながらやシ・糊が大量に水に溶けるように、深い程度まで溶かすことにはむづかしい。PVC が THF に溶けるのは、量でたしかが、16~18% までである。

このような高分子の世界では、まずはそれを溶かすのにどのような溶媒がいいのか、またその溶解にはどこまで溶けるのかという問題が現になってくる。さらに溶けた溶液は、どのような性質を示すかということも重要である。本章ではこのようなことについて考えてゆくことにする。

まず、ポリマーを溶液に溶かす実験をしてみよう。適当な容器とかき皿を棒をつけた三ロフラスコの中に、テトラヒドロフラン 200 ml を入れ、それをウェッカーベースで溶点にあためたがら、少しづつ PVC 粉を加えてゆく。

その状況をみてみると、ポリマーはおおむね2段階で溶けてゆくのがわかる。第1段階：溶液がポリマーの中に溶これてゆき、ポリマー粉は大きくふくれあがり、だんだん透明になり、かつさにも大きくなる。これを膨潤と言ふ。

第2段階：この膨潤したかたまり(ゲル)は、だんだんと芯部の中に溶けこんで分散し見えなくなり、はじめて溶液となる。この第2段階のほうがかなり大きい。ところが溶解したものの、水素結合で分

一階度 cohesive energy density (CED) という、さらにつての CED の平方表 (CED)<sup>2</sup> を溶解度パラメータ (SP) という。表 4-1)

に若干の結果、表 4-2 にポリマーの SP 値を示す。表 4-1 および表 4-2 の一点は Mark のまとめた東からぬきがしたものである。

表 4-1 若干の溶解の SP 値

| 溶媒       | 溶質   | SP<br>[cal/cdyn] | 溶媒          | SP<br>[cal/cdyn] |
|----------|------|------------------|-------------|------------------|
| エーテル     | 水    | 7.00             | ジメチルサルファイド  | 9.4              |
| エーテル     | キセノン | 7.40             | 1,4-ジオキサン   | 9.95             |
| ジエチルエーテル | 水    | 7.5              | アセト酢酸       | 10.0             |
| ジエチルエーテル | 水    | 8.2              | アセト酢酸       | 11.4             |
| ジエチルエーテル | 水    | 8.78             | ソルブロビムアルコール | 11.5             |
| トト       | エタノン | 8.93             | アセトニトリル     | 12.1             |
| ベニソン     | 水    | 9.15             | エチルアルコール    | 12.7             |
| ナフタレン    | 水    | 9.20             | ナフタレン       | 14.3             |
| クロホルム    | 水    | 9.3              | 水           | 23.4             |

表 4-2 若干のポリマーの SP 値

| ポリマー          | SP<br>[cal/cdyn] | ポリマー           | SP<br>[cal/cdyn] |
|---------------|------------------|----------------|------------------|
| ポリエチレン        | 7.9              | ポリスチレン         | 8.6              |
| ポリイソブチレン      | 8.3              | ポリブチルテラリート     | 9.1              |
| 天然ゴム          | 8.4              | ポリブニルビリジン/5-25 | 9.35             |
| ポリブタジエン(乳化重合) | 8.4              | N-B-N          | 9.5              |
| ポリブタジエン/ベンゼン  | 8.5              | ポリ塩化ビニル        | 9.5              |
| ポリブタジエン/ステレン  | 8.50             | ポリエチレンテレフタート   | 10.7             |
| SSR           | 8.55             | ナイロン           | 13.6             |
| 70-5          | 8.67             | ポリアクリロニトリル     | 15.4             |
| 60-40         |                  |                |                  |

本節が少し遡れるが、表 4-2 をみてみると、SP 値したがって CED の小さいものは(ポリエチレンをのぞき)ゴム、大きいものは樹脂、プラスチックはその中間であるといふことがわかる。これは前章でのべた機械スペクトルはその中間であるといふことがわかる。これは前章でのべた機械スペクトル

\* H. Mark and A. V. Tobolsky, "Physical Chemistry of High Polymeric Systems" (1958年), という本は今日ではまさに古美術であるが、この方面的名著であり、その名前はまだほとろえない。

## 4 高分子論の発展

ん直線の形における、この 3 者の関係よく似ている。やはり分子間の親水エネルギーの大きいものほど、結晶化しやすく、したがって機械として使いやすいことを示しているのである。

それ打きておき、溶解は極性分子間のひっかり合い、非極性分子間のひっかり合いに対して、非極性樹脂のひっかり合いが大きいか、あるいは大きいときに起こるとのべたが、考え方をしてみると、溶解のひっかり合いと溶解のひっかり合いとが、同じであるときにも起こりうる。ごく單純な具体例でいえば、異人間の親しさと、白人間の親しさとが同一であるなら、黒人と白人とは親しくなりうる——そのどちらかが他方より、より強く連結してしまうと、黒人・白人の親睦ができなくなるということである。そこでこの場合も、溶解とポリマーの SP 値が等しくなければ、溶解できないということになる。このことは次節でまたのべる。

溶解度パラメーター SP は、このよりな理由からポリマーの溶解を選擇するときに利用される。それはなんならず、溶解材をえらぶときにも使われる。それは溶解相と、それをくつける被溶解材の SP 値が等しいときには、両者のひっかり合いが強くなるという、上とまったく同じ考え方で理解している。

## 4-2 溶液の熱力学的性質

一般に化学変化や相変化などの変化が起こるときには、変化の前後の自由エネルギーの差がをとり、それが気体をとるときには、この変化が起こりやすいとされている。それは熱力学の教えるところである。またその熱力学によると、自由エネルギー変化  $\Delta F$  の中味は、エンタルピー変化  $\Delta H$  とエンタロピー変化  $\Delta S$  とからなり立っている。つまり  $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$  である。この溶解の場合は、溶解が溶解の中へ乱雑に分散してゆくのであるから、前にものべたように、エンタルピー変化は正である。つまり  $\Delta S > 0$  である。また始が温度も必ず正である。したがって  $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$  の正負は、 $\Delta H$  の正負および大きさによってきまつてくる。 $\Delta H$  はこの場合いうまでもなく混合熱である。もしポリマーと被溶解との間になんらかの相互作用が

|  |     |  |
|--|-----|--|
| 重平均分子量<br>Weight-average molecular weight  | 62  | ウツダ式重合<br>Ueda polymerization                      |
| 過渡溶媒定数<br>Transient solvent constant       | 43  | Chain transfer constant<br>Chain transfer constant |
| Good solvent<br>Good solvent               | 300 | 37   |
| 冷延伸<br>Cold drawing                        | 317 | 遷移反応<br>Transfer reaction                          |
| ルイドー法<br>Louis-Dierckx method              | 317 | M, 20  |
| Rayleigh scattering<br>Rayleigh scattering | 518 | ワ 行  |
| ルネラニード<br>Rheology                         | 253 | ライカーベルダ効果<br>Leibler effect                        |
| ルードー<br>Rando                              | 166 | 235  |

## 著者紹介

井 本 勲  
専門会員  
昭和17年  
大阪府立工業高等専門学校  
昭和22年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和25-26年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和26-27年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和28-29年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和30-31年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和34-35年 大阪府立工業高等専門学校講師  
工学博士

## 参考文献

井 本 勲  
専門会員  
昭和17年  
大阪府立工業高等専門学校  
昭和22年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和25-26年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和26-27年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和28-29年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和30-31年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和34-35年 大阪府立工業高等専門学校講師

著者紹介  
井 本 勲  
専門会員  
昭和17年  
大阪府立工業高等専門学校  
昭和22年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和25-26年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和26-27年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和28-29年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和30-31年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和34-35年 大阪府立工業高等専門学校講師  
工学博士

日本化学会  
井 本 勲  
専門会員  
昭和17年  
大阪府立工業高等専門学校  
昭和22年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和25-26年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和26-27年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和28-29年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和30-31年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和34-35年 大阪府立工業高等専門学校講師  
工学博士

日本化学会  
井 本 勲  
専門会員  
昭和17年  
大阪府立工業高等専門学校  
昭和22年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和25-26年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和26-27年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和28-29年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和30-31年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和34-35年 大阪府立工業高等専門学校講師  
工学博士

著者紹介  
井 本 勲  
専門会員  
昭和17年  
大阪府立工業高等専門学校  
昭和22年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和25-26年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和26-27年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和28-29年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和30-31年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和34-35年 大阪府立工業高等専門学校講師  
工学博士

著者紹介  
井 本 勲  
専門会員  
昭和17年  
大阪府立工業高等専門学校  
昭和22年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和25-26年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和26-27年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和28-29年 大阪府立工業高等専門学校講師  
昭和30-31年 大阪府立工業高等専門学校助教授  
昭和34-35年 大阪府立工業高等専門学校講師  
工学博士